

⑫ 公開特許公報 (A)

昭55—165995

⑪ Int. Cl.³
C 10 L 9/12

識別記号

庁内整理番号
7731—4H

⑬ 公開 昭和55年(1980)12月24日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑭ 脱灰分石炭

州15208ピッツバーグ・コノバ
ー・ロード201

⑯ 特 願 昭55—67952

⑰ 出 願 人 ガルフ・リサーチ・エンド・デ
ベロップメント・コンパニー
アメリカ合衆国ペンシルベニア
州15230ピッツバーグ・ビー・
オー・ボックス2038

⑱ 出 願 昭55(1980)5月23日

優先権主張 ⑲ 1979年6月7日 ⑳ 米国(US)
㉑ 46441㉒ 発 明 者 ヨハン・ギュスタフ・デー・シ
ユルツ
アメリカ合衆国ペンシルベニア

㉓ 代 理 人 弁理士 杉村暁秀 外1名

明 細 書

1. 発明の名称 脱灰分石炭

2. 特許請求の範囲

1. 硝酸水溶液によつて石炭を酸化し、得られた生成物から水相と固相を分離し、固相を溶剤で抽出し、次いで抽出物を加熱し揮発性物質を除去することにより得られる脱灰分石炭。
2. 酸化した石炭が約40～約95重量パーセントの水を含む水性スラリーである特許請求の範囲第1項記載の脱灰分石炭。
3. 酸化した石炭が約50～約70重量パーセントの水を含む水性スラリーである特許請求の範囲第1項記載の脱灰分石炭。
4. 硝酸濃度が約5～約90パーセントである特許請求の範囲第1項記載の脱灰分石炭。
5. 硝酸濃度が約10～約70パーセントである特許請求の範囲第1項記載の脱灰分石炭。
6. 約5～約200℃の温度および約大気圧～70.30 kg/cm² (1000 psig) の圧力にて約0.5～約15時間酸化を行う特許請求の範囲第1

項記載の脱灰分石炭。

7. 約50～100℃の温度および約大気圧～約35.15 kg/cm² (500 psig) の圧力にて約2～約6時間酸化を行う特許請求の範囲第1項記載の脱灰分石炭。
8. 分離を繰返により行う特許請求の範囲第1項記載の脱灰分石炭。
9. 固相中に炭素質の物質を溶解する溶剤を使用して抽出を行う特許請求の範囲第1項記載の脱灰分石炭。
10. 極性溶媒を使用して抽出を行う特許請求の範囲第1項記載の脱灰分石炭。
11. アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、テトラヒドロフラン、ジオキサン、アセトール、ジアセトンアルコール、4-ヒドロキシ-2-ブタノン、3-ヒドロキシ-2-ブタノン、4-ヒドロキシ-2-ペンタノン、テトラヒドロフルアルコールおよび2-ヒドロキシメチ

ルテトラヒドロピランから成る群から選ばれた少なくとも1種の溶媒を使用して抽出を行う特許請求の範囲第1項記載の脱灰分石炭。

12. メチルエチルケトンを使用して抽出を行う特許請求の範囲第1項記載の脱灰分石炭。

13. 約100°～約500℃の温度および約10 mmHg～約大気圧の圧力にて抽出物を加熱する特許請求の範囲第1項記載の脱灰分石炭。

14. 約150°～約300℃の温度および約100 mmHg～約大気圧の圧力にて抽出物を加熱する特許請求の範囲第1項記載の脱灰分石炭。

3. 発明の詳細な説明

本発明は石炭から得られる脱灰分石炭に関するものである。

従来、高温高圧にて石炭を液化するのに十分な時間をかけて石炭スラリーを加熱し、次いで水素化生成物を遠心分離し固形物（灰分）を除去することにより、石炭から灰分（石炭を燃焼した場合燃えない無機成分）を除去することができた。この方法は急激する目的には有効であるが、水素消費量

3

石炭の炭素および水素の含有量は、主として多環式有機化合物（縮合および/または非縮合）、複素環式化合物等によると考えられる。酸素および窒素は、主として化学結合していると考えられるが、微量のうち若干のものは有機化合物と化学結合しており他の若干のものは無機元素、例えば鉄およびカルシウムとの化学結合していると考えられている。

さらに、石炭は固体、主として「灰分」と呼ばれる燃えない無機化合物を含み、この化合物は主としてケイ素、アルミニウム、鉄およびカルシウム、さらに少量のマグネシウム、チタン、ナトリウムおよびカリウムから成ると考えられている。ここで処理した石炭の灰分含量は、水分を含有しない石炭に対して約50重量パーセント未満であるが、一般に約0.1～約30重量パーセントであり、通常は約0.5～約20重量パーセントである。

亜無煙炭、煙膏炭、亜煙膏炭、亜炭物質およびASTMD-388に記載されているその他の種類の石炭生成物は脱灰分可能な石炭の代表的な例である。

5

が大きく高温高圧を必要とするため、コストが高い。そのため、脱灰分石炭に代りする方法を見出すことが非常に望まれていた。

本発明は硝酸水溶液によつて石炭を酸化し、得られた生成物から水相と固相を分離し、固相を溶剤で抽出し、次いで抽出物を加熱し揮発性物質を除去して新規の脱灰分石炭を得ることができる。

この新規の脱灰分石炭を製造するために使用できる原料炭は、無水状態で次の組成を有することができる。

第 1 表

	重量パーセント	
	広い範囲	通常の範囲
炭素	45～95	60～92
水素	2.5～7	4～6
酸素	2～45	3～25
窒素	0.75～2.5	0.75～2.5
灰質	0.3～10	0.5～6

4

石炭のうちあるものは自然のままの状態では比較的大量の水を含むことができる。これらは所管に応じて使用に先立ち乾燥可能である。使用前石炭を適当な方法で、例えばハンマーミルで粉砕して石炭の少なくとも約50パーセントが40メッシュ（U.S.系）シーブを通過できるような大きさにするのが好ましい。

本発明方法の第一工程では石炭を硝酸水溶液で酸化処理することを含む。約40～約95重量%の水、好ましくは約50～約70重量%の水を含む水性石炭スラリーを、約5～約90%、好ましくは約10～約70%の濃度を有する硝酸水溶液と接触させる。最適なのは、得られた混合液が重量比で約1:0.1～約1:10、好ましくは約1:0.3～約1:5の石炭および硝酸（100%硝酸として）を含むことである。

得られた混合液をかきまぜ、その間隔度を約5°～約200℃、好ましくは約50°～約100℃、圧を約大気圧（周囲圧）～約70.30 kg/cm²（1000 psig）（68 kPa）、好ましくは約大気圧～約35.15 kg/cm²

6

(500 ポンド/平方インチ)(34 kPa)にて、約0.5～約15時間、好ましくは約2～約6時間、維持する。ガス状酸化鹽素が生成した場合、これを反応器から除去することができる。所要に応じて硝酸消費量を減らすためにさらに分子状酸素を添加して本工程を行なうことができ、この場合分子状酸素の分圧を約大気圧～約105.46 kg/cm²(1500 psig)(100 kPa)、好ましくは約大気圧～約52.73 kg/cm²(750 psig)(50 kPa)の範囲とすることができる。

次いで得られたスラリーを処理して水性相を固形体から分離する。これは機械的に、例えば遠心機または濾過器を用いて行うことができる。濾液すなわち水、硝酸、硫酸、炭素石炭および他の酸化物に存在する灰分のうちの若干を含む水性相を廃棄し、他方回収した固形物は1種または組合わせた溶剤を用いて抽出する。比較的普遍的有機溶剤、例えばアセトン、メチルケトン、シクロヘキサノン、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、テトラヒドロフラ

ン、ジオキサンを用いることができるが、組合わせた溶剤、例えば、アセトン、メチルエチルケトンまたはシクロヘキサノンのようなケトンと、メタノール、エタノールまたはイソプロパノールのようなアルコールとを含む混合溶剤、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンまたはシクロヘキサノンのようなケトンと水を含む混合溶剤、アセトール、ジアセトンアルコール、4-ヒドロキシ-2-ブタノン、3-ヒドロキシ-2-ブタノンまたは4-ヒドロキシ-2-ペンタノンのようなケトン系アルコールと、テトラヒドロフルフリルアルコールまたは2-ヒドロキシメチルテトラヒドロピランのようなエーテルアルコールを含む混合溶剤もまた使用することができる。事実、このような抽出処理では前記固形体中の炭素質の物質を溶解するが灰分を溶解しないような任意の溶剤を使用することができる。抽出条件は厳密なものではなく、広い範囲にわたって、例えば約20～約200℃、好ましくは約25℃～約50℃の温度、約大気圧～約35.15 kg/cm²(500 psig)(34 kPa)、

好ましくは約大気圧～7.03 kg/cm²(100 psig)(7 kPa)の圧で行うことができる。後に残った固体物質の主成分は灰分であると考えられる。

任意の好都合な方法、例えば約10～約200℃、好ましくは約25～100℃の温度、約10 mmHg～約大気圧、好ましくは約100 mmHg～大気圧の圧にて加熱し、抽出物から溶剤を除去することができる。

抽出物から溶剤を除去する場合、水不溶の多環ポリカルボン酸を主成分とし、灰分と硫黄を殆んど含まない固体生成物が得られる。前述の物質を得るために使用することができる操作法はシュルツらによりU.S.特許第4,052,448号に例示されている。本発明の新規な殆んど灰分を含まない石炭を得る目的で、固形体生成物を加熱し揮発性物質を除去する。これは、例えば、同じ物をかきまぜながら、約100℃～約500℃、好ましくは約150℃～約300℃の温度に加熱し、約10 mmHg～約大気圧、好ましくは約100 mmHg～約大気圧の圧にて、約0.1～約10時間、好ましくは約1～約5時間行なう。加熱する間固体の酸化を防止する目的で、

不活性雰囲気、例えば窒素雰囲気中で加熱を行なう。このように加熱する間、脱炭酸が起こるので、従つて、中間脱水物を希望する脱灰分石炭に変えるのに十分な高さの温度を使用する必要がある。分析値から得られた気体は殆んど二酸化炭素と窒素である。殆んど酸素を含まないこの生成物は、特許請求の範囲内にある新規の脱灰分石炭である。

次に実施例につき本発明を説明する。

実施例 1

この実施例において使用した原料のベルエイル(Belle Ayr)炭は10,154 BTU/lb(5640 cal/g)の発熱量を有し、その分析値は乾燥状態の重量%で次のようであつた。炭素72.17%、水素4.74%、窒素1%、酸素13.85%、硫黄0.56%および灰分7.71%。開口した1ガロン(3850 cc)ガラス容器に、かきまぜ機、温度計および加熱冷却用コイルを取付け、この中に水320 ccおよび70%硝酸水溶液100 ccを導入した。内容物をかきまぜながら80℃にした。1.75時間にわたつて徐々に粉末状の前記石炭500 g(乾燥状態で648 g)を容

器に加えた。同じく1.75時間にわたつて水302 ccおよび70 %硝酸水溶液298 ccを含む混合液も加えた。さらに0.15時間にわたつて水18 ccと70 %硝酸水溶液17 ccを含む混合液を添加した。次いで内容物を80℃に45分間保持した。引続き1.85時間にわたつて水320 ccおよび70 %硝酸水溶液315 ccを含む混合液を添加した。次いで反応器の内容物を80℃に1時間保持した後、室温まで冷却し濾過した。得られた固形体を87℃にて、90重量%のメチルエチルケトンおよび10重量%の水を含む混合液2 Lで抽出した。温度50℃にて加熱し抽出液から溶剤を除去した後、灰分含量が零で硫黄含量が0.3重量%の固体512.7 gを回収した。この生成物の発熱量は8673 BTU/lb (4818 cal/g)であつた。得られた不溶性残渣は殆んど灰分と不溶性炭素から成り88.2 gであつた。次いで、このようにして得た抽出物2.4 gを気体収集びんに連結したフラスコに入れ、静かに1時間かけて大気圧にて室温から200℃まで加熱した。全量272 mlの二酸化炭素の気体発生は75℃

11

容器に、かきまぜ機、温度計および加熱冷却用コイルを取付け、この中に水320 ccおよび70 %硝酸水溶液100 ccを導入した。内容物をかきまぜながら80℃にした。1.75時間にわたつて徐々に粉末状の前記石炭800 g (乾燥状態で791 g)を容器に加えた。同じく1.75時間にわたつて水280 ccおよび70 %硝酸348 ccを含む混合液を加えた。さらに0.25時間にわたつて水40 ccおよび70 %硝酸水溶液50 ccを含む混合液を添加した。次いで内容物を80℃に1時間保持した。引続き2時間かけて水320 ccおよび70 %硝酸水溶液395 ccを含む混合液を添加した。反応器の内容物を80℃に1時間保持した後、室温まで冷却し濾過した。得られた固形体を87℃にて、90重量%のメチルエチルケトンおよび10重量%の水を含む混合液2 Lで抽出した。温度50℃にて加熱し抽出液から溶剤を除去した後、灰分含量が零で硫黄含量が1.48 %の固形体359 gを回収した。この生成物の発熱量は9920 BTU/lb (5511 cal/g)であつた。得られた不溶性残渣は殆んど灰分と不溶性

13

炭にて開始し、最終温度に到達するまで続いた。生成物1.6 gを回収した。殆んど灰分を含まず、発熱量が11,430 BTU/lb (6350 cal/g)であつた。ここで得られた各発熱量を次にASTM D-240の方法で得た。

前記結果は驚異的である。原料炭が10,154 BTU/lbの発熱量を有する一方、酸化石炭から得られた抽出物が8,673 BTU/lbの発熱量を有することは注目する必要がある。しかしながら、後者を加熱し揮発物を除去した場合、石炭の発熱量は、原料炭より高い値11,430 BTU/lbに約32 %まで増加した。さらに石炭は殆んど灰分と硫黄を含まなかつた。

実施例 2

この実施例において使用した原料のケンタッキー第9号石炭は11,874 BTU/lb (6596 cal/g)の発熱量を有し、その分析値は乾燥状態の重量%で次の通りであつた。炭素68.69 %, 水素4.88 %, 酸素1.52 %, 硫黄13.17 %, 硫黄4.39 %および灰分10.9 %。崩壊した1ガロン(3850 cc)ガラス

12

炭素から成り500 gであつた。次いでこのようにして得た抽出物3 gを気体収集容器に連結したフラスコに入れ、静かに1時間かけて大気圧にて室温から200℃まで加熱した。全量233 mlの二酸化炭素の気体発生は75℃にて開始し、最終温度に到達するまで続いた。生成物1.9 gを回収した。殆んど灰分を含まず、発熱量が12056 BTU/lb (6698 cal/g)であつた。

特許出願人 ガルフ・リサーチ・エンド・デベ
ロップメント・カンパニー

代理人弁理士 杉 村 勝 秀

同 弁理士 杉 村 興 作

